



TITLE:

芳香族ハロゲン化合物の化学構造  
と殺虫力に関する研究 第2報:  
BHC及びその近縁化合物に就て(其  
ノ1)

AUTHOR(S):

濱田, 昌之; 笹川, 田鶴子; 大野, 稔

---

CITATION:

濱田, 昌之 ...[et al]. 芳香族ハロゲン化合物の化学構造と殺虫力に関する  
研究 第2報: BHC及びその近縁化合物に就て(其ノ1). 防虫科学 1948, 10:  
17-24

ISSUE DATE:

1948-09-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/156542>

RIGHT:

Masayuki HAMADA, Tazuko SASAKAWA & Minoru OHNO 1948. Studies on the correlation between the chemical constitution and the insecticidal activity of halogenated aromatic compounds. 11. Gammexane and its related compounds. *Botyu-Kagaku* 10:17-24 (With English résumé, p. 24).

## 芳香族ハロゲン化合物の化学構造と殺虫力に関する研究 第2報

### BHC及びその近縁化合物に就て (其ノ1)

濱田 昌之 笹川田 鶴子 大野 稔

(京都大学化学研究所武居研究室)

昭和23年5月4日受付

## 緒 論

前報に於てDDTを基準物質としてこれと近縁化学構造を有する化合物10余種類を合成してその殺虫試験を行ひ化学構造と殺虫力の関係に就て報告したが本報告に於ては同様の見地から通稱BHCと呼ばれて居る極めて強力な殺虫力を持つ化合物即ち Hexachlorocyclohexane ( $C_6H_6Cl_6$ ) の  $\gamma$ -form を中心としてこのもの、立体異性体及び類似化合物の殺虫力を比較検討する共に、併せて  $\gamma$ -form の殺虫作用に關して研究を行つた。

この  $\gamma$ -form は Gammexane とも稱せられ 1945 年英國に於て Slade に依つてその殺虫効力が發見された化合物であるがその殺虫力は DDT に數倍すると云はれる極めて強力な物質である。大体 Hexachlorocyclohexane に於ては 1946 年迄は  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  の 4 種の立体異性体が分離報告せられて居たが、更に最近に至つて第 5 の異性体  $\epsilon$ -form が分離された事が報告されて居る。これ等の 5 つの異性体のうちで  $\gamma$ -form のみが極めて強力な殺虫力を有すると云はれ、このものが俗に Gammexane 或ひは 666 ( $C_6H_6Cl_6$  の略) と稱せられて居る。

我々は先づこの Hexachlorocyclohexane を合成して、このものより 4 種の異性体を分離し ( $\epsilon$ -form は未分離)、更にこれと類似の化学構造を有する化合物數種類をも合成しこれ等の化合物を前報と同様にナシグンバイムシ (*Stephanitis nashi* ESAKI et TAKEYA), ダンゴムシ (*Armadillidium vulgare* LATR.), 及びコクゾウ (*Calandra*

*oryzae* L.) の 3 種類の害虫に就いて殺虫試験を行ひ更にヒメマルガツヲブシムシ (*Anthrenus verbaci* L.) で羊毛防蝕試験を行つて以上の化合物の殺虫力について比較検討を行つた。更に  $\gamma$ -form についてはその殺虫濃度及び殺虫機構が如何なるものであるかを確める爲にダイコンサルヘムシ (*Phaedon brassicae* BALY) の成虫、ヨトウガ (*Barathra brassicae* L.) の幼虫等について、種々の試験方法を用ひて殺虫試験を行つた。

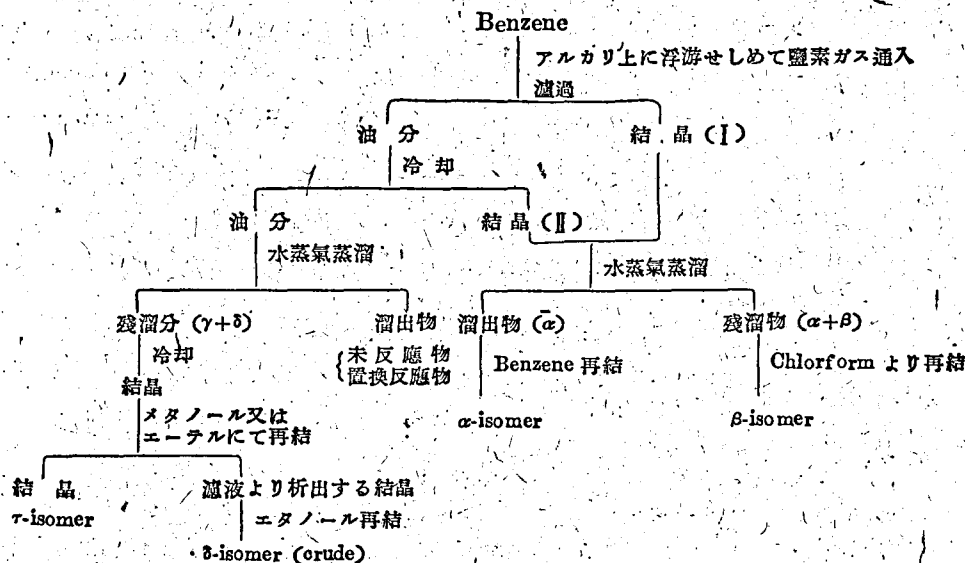
以下先づ各化合物の合成及び分離方法を述べ次に夫々の虫に對する試験方法及び試験結果を記述し又  $\gamma$ -form に對する種々の殺虫試験の結果を示し最後にこれ等の結果を綜合して結論を述べる。

本研究を御援助いたゞいた當研究室生物部門の松本鹿藏及び長澤純夫兩氏に、心から御禮申上げる。又研究費は文部省科學試験研究費及び農林省委託研究費に依つた。此處に併記して謝意を表する。

## 合 成 及 び 分 離

### 1) Hexachlorocyclohexane の合成及び異性体の分離

先づ Benzene 80g を 5% 苛性ソーダ溶液上に浮遊せしめておいて外部を氷冷じつゝ日光直射下に鹽素ガスを通入する。この際温度は  $10^\circ$  以上に上昇せぬ様にした。約 2 時間の後 Benzene 層が沈降結晶するに至つて反應を中止、濾過して結晶 (I) を油分と分離する。油分は更に一夜冷却放置する。



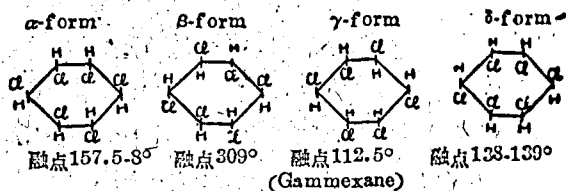
と少量の結晶 (II) を析出するからこれを濾別し更にアルカリ層を分液し去つた後油分を水蒸氣蒸溜に附する。この時未反應の Benzene 及び置換反應の Chlorobenzene 等が溜出して来る。十分溜出せしめた後残溜物をエーテルに溶かし脱水後エーテルを追つて冷却すると晶出固化する。このものを木精、又はエーテルより再結すると粗  $\gamma$ -異性体を得る。この際の濾液よりは粗  $\delta$ -異性体 (融点  $125\sim 131^\circ$ , 收量 0.1g) を得た。粗  $\gamma$ -異性体は更に木精より再結する事に依つて純粋な  $\gamma$ -異性体 (融点  $112\sim 113^\circ$ , 收量 3.2g) を得た。一方 (I) と (II) の結晶を合して長時間水蒸氣蒸溜に附すると粗  $\alpha$ -異性体を溜出して来る。このものを Benzene より再結すると純粋な  $\alpha$ -異性体を得られる (融点  $157\sim 158^\circ$ , 收量 5g)。又水蒸氣蒸溜の残溜物は  $\alpha, \beta$  異性体の混合物であるがこれを結晶の約20倍のクロロフォルムより數回再結すると、 $\beta$ -異性体を純粹に得る。 (融点  $306^\circ$ , 收量 3.0g)

尙  $\delta$  異性体は有機溶媒に極めてとけやすく我々の用いた  $\delta$ -異性体中には尙  $\gamma$ -異性体が混在するものと考へられる。

收量  $\alpha+\beta$  混合物 102.5 g

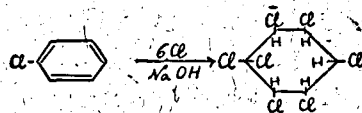
$\gamma+\delta$  混合物 18.0 g

尙文献の示す融点及び立体構造は、次の様である。



本報では各異性体の分離及び殺虫力を目的としたが、合成法に就ては他日報告の予定である。

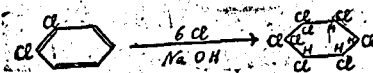
## 2) Heptachlorocyclohexane の合成



Chlorobenzene 50g を 2% 苛性ソーダ液上に浮遊せしめ同様に鹽素ガスを通入して結晶を生ぜしめこれを濾過して濾液に更に鹽素ガスを通入して得た結晶を濾集する。この結晶を水蒸氣蒸溜に附すると少量の油分及び結晶を溜出する。残溜結晶は  $140\sim 144^\circ$  及び  $235\sim 240^\circ$  に於て熔融する  $\alpha$ -isomer,  $\beta$ -isomer の混合物である。 (收量 30g) これをクロロフォルムより二回再結すると  $\beta$ -isomer を純粹に得た。 (融点  $259\sim 260^\circ$ , 收量 3.5g)

文献の融点は  $\alpha$ -isomer,  $146^\circ$ ;  $\beta$ -isomer,  $260^\circ$

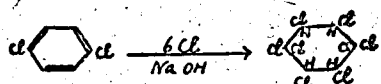
## 3) o-Dichlorobenzene より Octachlorocyclohexane の合成



*o*-Dichlorobenzene 40g と 1.5%苛性ソーダ溶液の混合物に上と同様に鹽素ガスを通入して結晶を得、更に翌日今一度通入して反応を完了し生成した結晶を濾集する。このものの融点は  $132^{\circ}\sim 135^{\circ}$  収量 25g.

文献の融点  $149^{\circ}$  より融点が低いが異性体混合の爲かと考へる。

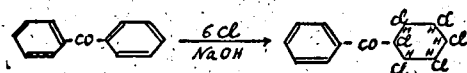
4) *p*-Dichlorobenzene より Octachlorocyclohexane の合成



*p*-Dichlorobenzene 30g を四鹽化炭素に溶解して 1.5 苛性ソーダ液 150c.c. を加へてこのものの上と同様に鹽素ガスを通入する。約二時間後結晶が沈降するからこれを濾集し更に四鹽化炭素で洗滌する。このものの融点は  $258\sim 261^{\circ}$  である。収量 17g.

文献の融点  $\alpha$ -isomer  $87^{\circ}$ ;  $\beta$ -isomer  $262^{\circ}$

5) Benzophenonehexachloride の合成



Benzophenone 30g をクロロフォルム 70cc にとかしてこれに 2% の苛性ソーダ溶液 150cc を加へ前と同様に鹽素ガスを通入する。數回加熱と通入を繰返してのち一夜放置すると結晶を得たので濾集クロロフォルムで洗滌した。

次にこの結晶を氷醋酸より數回再結すると融点  $214\sim 215^{\circ}$  の針狀結晶を得た。収量 11g.

物質(mg)  $\text{CO}_2$ (mg)  $\text{H}_2\text{O}$ (mg) C(%) H(%)  
3.348 4.893 0.783 39.85 2.62  
、  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$  (M=365) 39.50 2.5g

### 殺虫試験

1) ナシグンバイムシ *Stephanitis nashi* ESAKI et TAKAYA

昭和22年6月に京大摂津農場の果樹園に於て採集したナシグンバイムシを使用して次の様な要領で殺虫試験を行つた。即ち先に述べた様な方法で合成又は分離した各化合物の 0.1%、酒精溶液 4cc を「スプレーガン」を用ひて約 70cm.の高さから 20 ポンドの壓力を以て篩の上に置いた約 10 匹の

虫体に噴霧した。この虫を直ちに濾紙を敷いた徑 10cm. のペトリ皿に新しい梨の葉と共に入れておいてその死亡状況を觀察した。梨の葉は觀察毎に新鮮なものと取りかえた。この試験の結果は第1表の通りである。

この結果に依ると 16) の  $\gamma$ -異性体は極めて有効であり DDT よりもずつと優れて居る。又 17) の  $\delta$ -異性体も効力を示して居るがこれは  $\gamma$  の混在の爲と考へられる。 $\alpha$  は僅かに効力を有つが  $\beta$  は殆んど効力を示さず  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$  の異性体混合物は DDT 程度の効力を有して居る。又その他の類似構造化合物は全く効力を示さない。

第1表

物質番 號	化 學 構 造	試験 回数	供試 虫數	死 亡 虫					
				hrs	20hrs	30hrs	50hrs	60hrs	
10	無 處 理	1	10	0	0	0	0	0	0
		2	10	0	0	2	3	3	
11	ア ル コ ー ル	1	10	0	0	0	1	3	
		2	10	0	0	0	0	1	
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$ $\alpha$ -isomer	1	9	1	2	4	7	7	
		2	10	0	0	0	1	2	
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$ $\beta$ -isomer	1	9	0	0	1	1	1	
		2	10	0	1	1	2	2	
16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$ $\gamma$ -isomer	1	10	10	—	—	—	—	
		2	10	10	—	—	—	—	
17	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$ $\delta$ -isomer	1	10	3	6	8	10	—	
		2	10	0	5	10	—	—	
18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$ crude mixture	1	10	1	3	7	8	9	
		2	8	0	1	4	7	8	
19	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_7$ crude mixture	1	10	0	1	1	1	5	
		2	10	0	0	0	1	1	
20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_7$ $\beta$ -isomer	1	10	0	1	1	1	1	
		2	10	0	1	2	2	2	
21	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_5$ (o-) crude mixture	1	9	0	0	0	0	0	
		2	10	0	0	0	2	2	
22	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_5$ (p-) crude mixture	1	10	0	0	0	0	0	
		2	9	0	0	0	2	2	
23	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5\text{Cl}_6$	1	10	0	0	0	0	0	
		2	10	0	1	1	2	3	
1	D D T (参考)	1	10	6	10	—	—	—	
		2	10	5	8	8	9	9	

2) ダンゴムシ *Armadillidium vulgare* LATR  
昭和22年7月著者等の自宅附近で採集したダン

ゴムシの中から大体虫齡の揃つたものを選び出して次の様な要領で殺虫試験を行つた。

即ち徑 15cm の大型ベトリ皿に濾紙を敷きその上に各化合物の 5% タルク粉剤を第 1 回は 0.1g, 第 2 回は 0.2g を取つて筆で大体均等に擴げてここに 15 匹の虫を入れてその上をはわせた。餌として馬鈴薯小片を與へて 20 時間毎にその死亡状況を観察した。この試験の結果は第 2 表の通りである。

この結果も前同様  $\gamma$ -異性体が極めて有効であり 17) の  $\delta$ -異性体も亦  $\gamma$  混在で有効であつた。又 18) の  $C_6H_5Cl_6$  異性体混合物も可成り有効であつた。この外の化合物は何れも全く効力を有して居ない。

第2表

物質番号	化学構造	試験回数	% × gr	死 虫 数				
				20hrs	40hrs	60hrs	80hrs	100hrs
コントロール	タルク	1	1	0	0	1	2	2
		2	2	1	1	1	1	2
14	$C_6H_5Cl_6$ $\alpha$ -isomer	15 × 0.1	0	0	0	1	2	
		25 × 0.2	0	0	0	1	1	
15	$C_6H_5Cl_6$ $\beta$ -isomer	15 × 0.1	1	1	1	1	1	
		25 × 0.2	0	0	0	0	0	
16	$C_6H_5Cl_6$ $\gamma$ -isomer	15 × 0.1	8	15	—	—	—	
		25 × 0.2	14	15	—	—	—	
17	$C_6H_5Cl_6$ $\delta$ -isomer	15 × 0.1	1	11	15	—	—	
		25 × 0.2	12	15	—	—	—	
18	$C_6H_5Cl_6$ crude mixture	15 × 0.1	1	5	7	11	12	
		25 × 0.2	1	6	11	13	15	
19	$C_6H_5Cl_7$ crude mixture	15 × 0.1	0	0	0	0	0	
		25 × 0.2	0	1	3	4	5	
20	$C_6H_5Cl_7$ $\beta$ -isomer	15 × 0.1	0	0	0	0	0	
		25 × 0.2	0	0	0	0	0	
21	$C_6H_4Cl_8$ (p-) crude mixture	15 × 0.1	0	1	1	1	1	
		25 × 0.2	0	0	0	0	1	
22	$C_6H_4Cl_8$ (o-) crude mixture	15 × 0.1	0	1	1	1	1	
		25 × 0.2	9	0	0	0	2	
23	$C_6H_5CO$ $C_6H_5Cl_6$	15 × 0.1	0	0	0	0	0	
		25 × 0.2	0	1	1	1	1	

3) コクゾウ *Calandra oryzae* L.

昭和22年7月末から8月にかけて採集したコクゾウを使用して次の様な要領で殺虫試験を行つた。即ち徑 6cm のベトリ皿に各化合物の 0.1% 酒精

溶液を第 1 回は 1cc, 第 2 回 2cc を測りとつて一面にひろげこれを自然乾燥せしめた後この皿にコクゾウ 20 匹と 10 粒の白米を入れて一日毎にその死亡状況を観察した。尚この際周壁及び天井に昇ることを防ぐために少量のタルクをベトリ皿の周壁にこすりつけておいた。この試験の結果は第 3 表の通りである。

この結果によると  $\gamma$ -異性体が極めて有効で虫を皿に入れて暫くすると苦みはじめ DDT より遙かに有効であつた。 $\delta$ -も前同様の理由で有効であつたが  $C_6H_5Cl_6$  の異性体混合物 18) はこの場合 DDT よりも効力が優れて居た。然し  $\alpha$ -異性体始め他の類似化合物は前の場合と同様に殆んど又は全く効力を示さない。

第3表

物質番号	化学構造	試験回数	% × cc	死 虫 数			
				24hrs	48hrs	72hrs	96hrs
コントロール	無 處 理	1		0	1(2)	4	4
		2		0	0	(1)	2
アルコール及びタルク壁		1	1	(1)	2(1)	2(1)	3
		2	2	0	1	1	1
14	$C_6H_5Cl_6$ $\alpha$ -isomer	10.1 × 1	2(1)	6(1)	7(2)	7(2)	
		20.1 × 2	0	0	0	1(3)	
15	$C_6H_5Cl_6$ $\beta$ -isomer	10.1 × 1	0	0	0	0	
		20.1 × 2	(2)	(2)	3(2)	4(6)	
16	$C_6H_5Cl_6$ $\gamma$ -isomer	10.1 × 1	16(4)	20	—	—	
		20.1 × 2	18(2)	20	—	—	
17	$C_6H_5Cl_6$ $\delta$ -isomer	10.1 × 1	15(5)	18(2)	20	—	
		20.1 × 2	2(12)	18(2)	20	—	
18	$C_6H_5Cl_6$ crude mixture	10.1 × 1	7(13)	10(10)	13(7)	17(3)	
		20.1 × 2	(20)	6(14)	10(10)	16(4)	
19	$C_6H_5Cl_7$ crude mixture	10.1 × 1	1(2)	2(2)	2(2)	5(2)	
		20.1 × 2	(4)	(4)	3(2)	5(8)	
20	$C_6H_5Cl_7$ $\beta$ -isomer	10.1 × 1	2(1)	5(1)	7	7	
		20.1 × 2	(3)	1(2)	2(2)	5(2)	
21	$C_6H_4Cl_8$ (o-) crude mixture	10.1 × 1	0	3(1)	3 (2)	4(1)	
		20.1 × 2	(2)	(3)	2 (2)	5(6)	
22	$C_6H_4Cl_8$ (p-) crude mixture	10.1 × 1	(2)	2(1)	3	3(2)	
		20.1 × 2	(1)	(1)	(2)	5(5)	
23	$C_6H_5CO$ $C_6H_5Cl_6$	10.1 × 1	0	0	0	(1)	
		20.1 × 2	(2)	(3)	3(4)	6(9)	
1 DDT (参考)		10.1 × 1	1(1)	2(18)	4(16)	7(13)	
		20.1 × 2	(20)	2(18)	9(11)	10(10)	

4) ヒメマルカツラブシムシ *Anthrenus ver-baci* L.

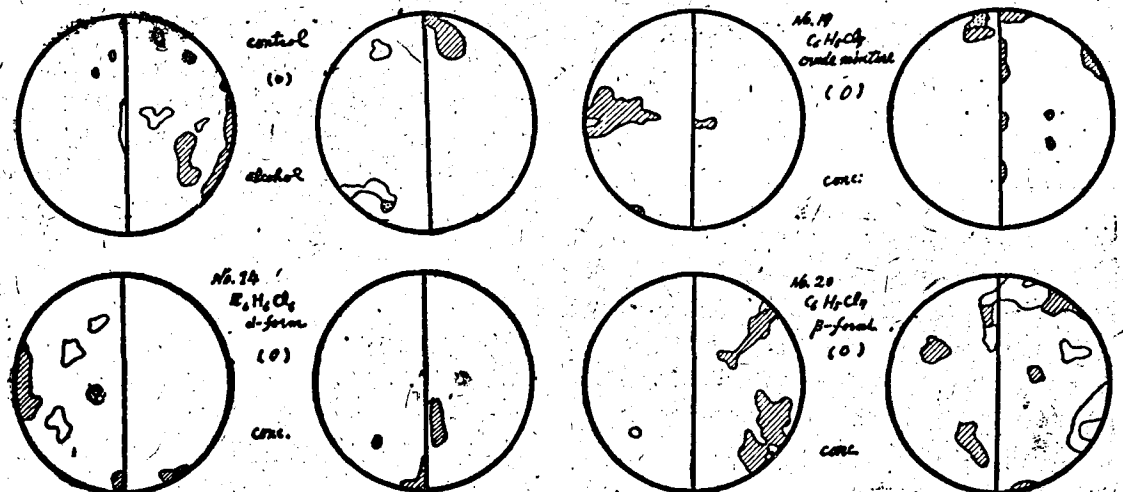
昭和22年5月研究所附近のマーガレット、シュンギク等の花から成虫を採集してこれを毛布に産卵孵化せしめて得た幼虫を9月1日より使用した。その方法は径6cmのペトリ皿に丁度はある様に毛布を円形に切り一方の半円にはその毛布重量の1/1000に相当する各化合物を含有する酒精溶液を、他の半円には同じく7.5/1000に相当する各化合物を含有する酒精溶液を吸収せしめたのちこれを自然に乾燥させてペトリ皿に収め、幼虫5匹宛をこの中に入れて15日毎に4回毛布の蝕害状況及び幼虫の脱皮、死亡状況を観察記録した。次の第1圖に於ては便宜上2ヶ月後最後の観察時に於ける蝕害状況を示す事にする。

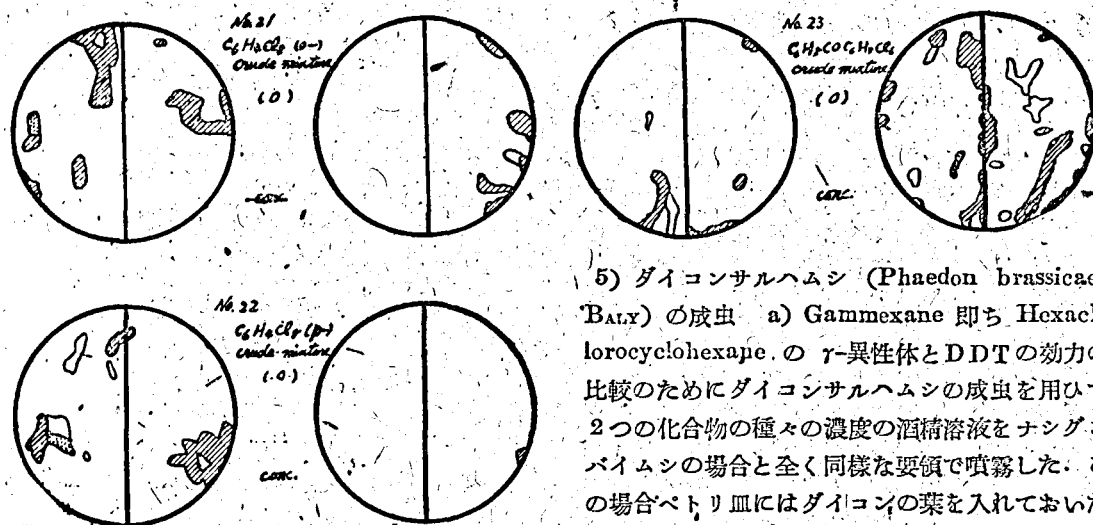
- 浅い蝕害を示す。
- 中間深度の蝕害を示す。
- ⊙ 深い蝕害を示す。

(尚括弧内の数字は死虫数を示す。4回の観察時に於ける死虫は取出して新たに補充して5匹としておいた。)

この試験の結果  $\gamma$ -異性体は強烈な殺虫力をして虫を入れて1~2日たつと死亡し補充しても亦すぐ死ぬといふ状況で蝕害は勿論全然無い。更にこのものについては1/3000の薬剤を添加したものでも可成り死虫を出し蝕害は全然無かつた。その外17)の $\delta$ -異性体は前同様 $\gamma$ 混在の爲に余り蝕害なく、又  $C_6H_5Cl_6$  の異性体混合物は可成り蝕害を受けて居た。その他の化合物はコントロールと同程度又は類似の蝕害を受けて居た。

第1圖 (各化合物共左圖は表面、右圖は裏面を示す)





5) ダイコンサルヘムシ (*Phaedon brassicae* Baly) の成虫 a) Gammexane 即ち Hexachlorocyclohexane の  $\gamma$ -異性体と DDT の効力の比較のためにダイコンサルヘムシの成虫を用いて 2つの化合物の種々の濃度の酒精溶液をナシゲンバイムシの場合と全く同様な要領で噴霧した。この場合ベトリ皿にはダイコンの葉を入れておいた。この試験の結果は第4表の通りである。

第4表

種 類	% × 100	供 試 虫 数	死 虫 数 (死虫数括弧内は顔死反轉虫数)					
			10hrs	20hrs	30hrs	40hrs	50hrs	70hrs
コントロール	(アルコール) 4	10	0	0	0	0	0	0
D D T	0.1×4	10	5 (1)	6 (2)	8 (1)	9 (1)	10	—
	0.05×4	10	4 (2)	5 (1)	6 (2)	7 (3)	9 (1)	10
	0.01×4	8	0	0	0	1	1 (1)	2 (4)
Gammexane	0.1×4	10	6 (4)	9 (1)	10	—	—	—
	0.05×4	10	6 (4)	9 (1)	9 (1)	10	—	—
	0.01×4	11	1 (6)	2 (5)	2 (6)	6 (3)	8 (1)	10 (1)
	0.005×4	11	0	0	2 (1)	3 (1)	4 (1)	5 (1)
	0.001×4	10	0	0	0	0	0	0

この表によると Gammexane は明らかに DDT より有効であつて DDT の 0.1% のものよりも Gammexane 0.05% の方が良好な結果を示して居る。即ち大体 Gammexane は DDT の約 5 倍位の殺虫力を有して居ると考えられる。但しこの Gammexane も 0.001% になるとこの昆虫に対しては全然効力を示さない事がわかつた。

b) 次にその殺虫作用を考察する爲に次の第5表に示す様に試験方法を變えて試験して見た。この試験に於ては供試虫各 10 匹を用ひ 70cm の高さから 20lbs の壓力下に Gammexane の 0.05% 酒精溶液を方法欄に示す様にスプレーガンを以て噴霧した。硝子蓋は大体密閉を意味し篩蓋は開放を意味する。

5) が最も効力が大きかつたのは至當と考へるが 4) が 3) より効力が大きいのは接觸剤としての効力が餘り大きくない爲と考へられる。更に 1), 2) が大きな効力を示す事は燻蒸剤としての作用のある事を示すものと思はれる。更に 6), 及び不完全であるが 7), に於ても可成り効力を示して居るのは明らかに燻蒸作用を有する爲である。

6) ヨトウガ (*Barathra brassicae*) の幼虫

以上の結果から更にヨトウガの幼虫について毒劑効果を試験した所第6表の様な結果を得た。これは徑 15cm ベトリ皿上に濾紙を敷きこの上にヨトウムシ各 10 匹を入れ藥劑の酒精溶液に浸漬した大根葉を僅かつ硝子の間から出して食べられる様にした。

第5表

番 號	方 法	葎	死 虫 数 (括弧内は顔死反轉虫数)					
			5hrs	10hrs	20hrs	30hrs	40hrs	50hrs
	コントロール (酒精スプレー)	硝子 篩	0 0	0 0	(1) 0	(1) 0	(1) 0	(1) 0
1	濾紙スプレーその上に	篩	1 (9)	3 (7)	5 (5)	8 (2)	9 (1)	10
2	濾紙を敷き虫を入れる	硝子	1 (9)	3 (7)	8 (2)	10	—	—
3	虫体のみスプレー	篩	5 (4)	6 (4)	6 (4)	7 (3)	9 (1)	10
4	濾紙葉のみスプレー	"	2 (8)	3 (7)	7 (3)	9 (1)	10	—
5	虫体、濾紙、葉スプレー	"	5 (5)	7 (3)	8 (2)	10	—	—
6	濾紙スプレー約1.2cm	硝子	(4)	2 (8)	6 (4)	8 (2)	9 (1)	10
7	はなして篩の上に虫をおく	篩	0	(2)	(4)	(7)	3 (7)	8 (2)

第6表

番 號	種 類・方 法	濃度×od	死 虫 数					
			10hrs	20hrs	30hrs	50hrs	70hrs	100hrs
	コントロール		0	0	0	0	0	0
1	DDT 虫体スプレー	0.1%×4	2	4	6	6	8	9
2	Gam. 虫体スプレー	0.1%×4	1	1	2	4	4	4
3	Gam. 食葉浸漬	0.1%	1	4	5	7	7	8
4	" "	0.025%	0	3	4	6	6	7

これに依ると 3) 4) に於てはヨトウガの幼虫の食べる葉の量はコントロールにくらべはるかに少く一方虫の死体は殆んど無い所から見ると共喰をしたものと見られ、薬剤浸漬食葉に対して忌避作用のある事がわかつた。又 1), 2) をくらべても、接觸剤としてはDDTの方が優れて居ると考へられる。

### 結 論

上述の様な Hexachlorocyclohexane の各異性体及び類似構造を持つ化合物の殺虫試験及び  $\gamma$  異性体に対する種々な角度からの殺虫試験から大体次の様に結論出来よう。

即ち先づ Hexachlorocyclohexane に於ては  $\gamma$  異性体のみが極めて強力で大抵DDTの5倍程度の効力を有する様である。その作用機構はDDTが神経系統を冒す接觸剤と考へられて居るのに對してこのものは揮發性の氣體に依り熏蒸劑的作用を呈し又この氣體に對して虫は忌避作用を呈する様に考へられる。Hexachlorocyclohexane の他の異性体即ち  $\alpha$ - 及び  $\beta$ - 異性体は殆ど又は全く

効力が無い様であり、 $\delta$ -異性体は我々の試験では可成り効力を示してゐるがこれは尙精製不充分で  $\gamma$ -異性体が混在して居た爲と思はれる。又 Hexachlorocyclohexane の粗混合物は  $\gamma$ -異性体よりも効力が落ちて居るがDDTと大体同じ程度の効力を持つて居るものと考へられる。

然し類似化學構造を持つ 19) 以下の各化合物は何れも殆ど又は全く効力がないものと考へられ粗混合物は各異性体を分離して見ても効力は示さぬと思はれる。

### 文 獻

- 1) 浜田、笹川、大野：防虫科学，10.，8 (1948)
- 2) R. Slade; Chem. and Ind., 40, 314 (1945)
- 3) Matthews: J. Chem. Soc. 59, 166 (1889)
- 4) Van der Linden: Ber., 45., 234 (1912)
- 5) Kauer, Duvall and Alquist: Ind. and Eng. Chem., 39., 1935 (1947)
- 6) Mathews: J. Chem. Soc., 61., 103 (1891)
- 7) Van der Linden: Ber., 45, 414 (1912)
- 8) " : Ber., 45, 412 (1912)
- 9) Matthews : J. Chem. Soc., 73, 427 (1903)



## R é s u m é

While we discussed in our previous report the correlation between the chemical constitution and the insecticidal activity of DDT and its related compounds, in the present we isolated  $\gamma$ -form of hexachlorocyclohexane (Gammexane) which has been regarded to be more powerful than DDT. synthesized some of its related compounds and tested their insecticidal activity. Then we considered the insecticidal mechanism of  $\gamma$ -form.

We synthesized and separated the following ten compounds; Crude mixture,  $\alpha$ -form (mp. 158°),  $\beta$ -form (mp. 306°),  $\gamma$ -form (mp. 112°) and  $\delta$ -form (mp. 138°) of hexachlorocyclohexane ( $C_6H_6Cl_6$ ); Crude mixture and  $\beta$ -form (mp. 260°) of heptachlorocyclohexane ( $C_6H_5Cl_7$ ); Crude mixture of octachlorocyclohexane ( $C_6H_4Cl_8$ ) from o-dichlorobenzene; crude mixture of octachlorocyclohexane ( $C_6H_4Cl_8$ ) from p-dichlorobenzene; benzophenone-hexachloride ( $C_6H_5COC_6H_5Cl_6$ ). We tested the insecticidal property of these compounds against the following four species of insects.

1. *Stephanitis nashi* ESAKI et TAKEYA.
2. *Armadillidium vulgare* LATR.
3. *Calandra oryzae* L.
4. *Anthrenus verbaci* L.

Further we compared  $\gamma$ -form and DDT at various concentrations in the insecticidal effect against *Phaedon brassicae* BAYR. At last we carried out some experiments to make clear whether  $\gamma$ -form acts as a fumigant or not against *Phaedon brassicae* BALY, and as stomach poison or not against *Barathra brassicae*.

From the results of these tests we may conclude as follows;

In hexachlorocyclohexane only  $\gamma$ -form acts far more effectively than the other forms and is about five times as toxic as DDT. As crude mixture of hexachlorocyclohexane contains perhaps more than ten percent of  $\gamma$ -form, it is nearly as toxic as DDT. It is considered that Gammexane, not like DDT, acts chiefly as fumigant or repellent, since the insects are killed by its vapour and don't eat leaves dipped in its alcohol solution. Other related compounds which have been synthesized through the chlorine addition proved all to be inactive.

(Takei Laboratory, Chemical Institute of Kyoto University.)